

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
Display Selected Free

D7

Dialog eLink: [Order file history](#)

1. ☐ 2/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2009 Thomson Reuters. All rts. reserv.

0002372597

WPI Acc no: 1982-12068E/198207

Alkenol perfume and/or flavouring materials - e.g. 3,6-dimethyl-6-nonen-5-ol and 4-methyl-3-decen-5-ol, prepd. by reacting 2-methyl-2-pentenal with grignard reagent

Patent Assignee: GIVAUDAN & CIE SA L (GIVA)

Inventor: KAISER R; LAMPARSKY D

Patent Family (9 patents, 10 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 45453	A	19820210	EP 1981105836	A	19810723	198207	B
BR 198104839	A	19820413				198217	E
JP 57058636	A	19820408				198220	E
EP 45453	B	19840215	EP 1981105836	A	19810723	198408	E
DE 3162292	G	19840322				198413	E
CA 1177094	A	19841030				198448	E
US 4482762	A	19841113	US 1981283774	A	19810716	198448	E
US 4585662	A	19860429	US 1984624090	A	19840625	198620	E
JP 1991046455	B	19910716	JP 1981120597	A	19810731	199132	E

Priority Applications (no., kind, date): CH 19805839 A 19800731; CH 19813996 A 19810617

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
EP 45453	A	DE	28		
Regional Designated States,Original		CH DE FR GB IT LI NL			
BR 198104839	A	PT			
EP 45453	B	DE			
Regional Designated States,Original		CH DE FR GB IT LI NL			
CA 1177094	A	EN			

Alerting Abstract EP A

New alkenols have formula

R4-CHR4-CHR2-CHR1- CHOH-CMe=CH-CH2-CH3 (I)

(where one of R1, R2 and R3 is Me or Et and the others are H; and R4 is H or Me, provided R4 is H when both R1 and R2 are H and R3 is Me). The use of (I) as perfumes and flavouring agents is claimed, including the use of mixts. of 3,6-dimethyl- 6-nonen-5-ol (Ia) and/or 4-Me-3-decen-5-ol (Ib) with the known 2,6-dimethyl-6-nonen-5-ol (III).

(I) are used esp. for modifying (i) flowery compsns. to reinforce the citrus note, (ii) fruity-, e.g. raspberry notes, (iii) tobacco- and wood compsns. and (iv) green note compsns., to achieve a harmonising effect. (I), opt. mixed with (III), can be used in perfumes, cosmetics, toothpastes, mouth-waters, deodorants, detergents and tobacco. Concns. are esp. 0.5-20%, (I) can also reinforce fruit aromas. (Ia) and (III) mixts. can strengthen chocolate aromas, e.g. in yoghurt and sweets.

(I) contg. 11C have mainly a green-fruity note. (I) contg. 10C have a fresh green note. (Ia) and (Ib) have green notes hinting at marguerites and tagetes. (Ia) and/or (Ib) mixed with (III) have high diffusion and freshness. (I) combine well with natural and synthetic perfumes and/or flavouring agents.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: ALKENOL; PERFUME; FLAVOUR; MATERIAL; DI; METHYL; NON; ENE; OL; PREPARATION; REACT; PENTENAL; GRIGNARD; REAGENT; NONENE; DECENE

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A23L-001/22			Main		"Version 7"
A23L-001/221; A23L-002/26; A61K-007/46; C07C-029/40; C07C-033/03; C11B-009/00			Secondary		"Version 7"

ECLA: A23L-001/226B4, C07C-029/40, C07C-033/03, C11B-009/00B4

US Classification, Current Main: 568-840000; Secondary: 426-534000, 512-025000

US Classification, Issued: 568840, 426534, 51225, 426534, 131276, 252174.11, 42449, 42469, 42470, 42476.4, 51225

Japan National Classification FI Terms

FI Term	Facet	Rank	Type

Japan National Classification F Terms	
Theme	ViewPoint + Figure
A61K-007/46 315	
A61K-007/46 315 Z	
A61K-008/34	
C07C-027/00 X	
C07C-029/40	
C07C-033/025	
C07C-033/03	
C07C-067/00 X	
C11B-009/00 C	
4C083	
4H006	
4H033	
4H059	
4H006	AA01
4H033	AA01
4H006	AA02
4H033	AA02
4H006	AA03
4H033	AA03
4H006	AB14
4H033	AB14
4H033	AC21
4H006	AC22
4H006	AC41
4H033	AC41
4H059	BA12
4H059	BB03
4H059	BB06
4H059	DA09
4H006	FC74
4H033	FC74
4H006	FE11
4H033	FE11

File Segment: CPI

DWPI Class: D13; D23; E17

Manual Codes (CPI/A-N): D03-H01B; D07-B; D08-B; D10-A05; D11-B; E10-E04F

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2009 Thomson Reuters. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
------------------------------------------------	-------------------------------------------	----------------------------------------------------	---------------------------------------------	-------------------------------------------------	-----------------------

© 2009 Dialog LLC All Rights Reserved

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—58636

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 33/025
A 61 K 7/46

識別記号

庁内整理番号
6742—4H
6755—4C

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月8日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 新規香料およびフレーバ付与物質

⑯ 特 願 昭56—120597

⑰ 出 願 昭56(1981)7月31日

優先権主張 ⑱ 1980年7月31日 ⑲ スイス(C
H) ⑳ 5839/80 - 1

㉑ 1981年6月17日 ㉒ スイス(C
H) ㉓ 3996/81 - 3

㉔ 発 明 者 ロマン・カイザー
スイス国ウステル・バイトスト

ラーセ6

㉕ 発 明 者 デイエトマル・ラムパルスカイ
スイス国バンゲン・ゾンハルテ
8

㉖ 出 願 人 エル・ジボーダン・エ・コンパ
ニー・ソシエテ・アノニム
スイス国ジュネーブ・ベルニエ
(番地なし)

㉗ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

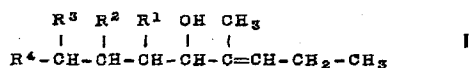
明 細 書

1. 発明の名称

新規香料およびフレーバ付与物質

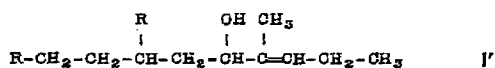
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 I



(式中、記号 R¹、R² および R³ の 1 つはメチル基又はエチル基を表わし、他は水素を表わし、R⁴ は、R¹ 及び R² の両方が水素を表わしかつ R³ がメチル基を表わす時 R⁴ は水素を表わすという条件で、水素又はメチル基を表わす)を有する化合物。

(2) 一般式 I'



(式中、R はメチル基を表わし、他は水素を表わす)を有する化合物。

(3) 3, 6 - ジメチル - 6 - ノネン - 5 - オール

(4) 4 - メチル - 3 - デセン - 5 - オール

(5) 4, 6 - ジメチル - 3 - ノネン - 5 - オール

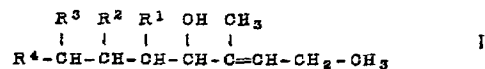
(6) 4 - メチル - 3 - ノネン - 5 - オール

(7) 4 - メチル - 6 - エチル - 3 - オクテン - 5 - オール

(8) 3, 6 - ジメチル - 6 - ノネン - 5 - オール
および/又は 2, 6 - ジメチル - 6 - ノネン - 5 - オールとの混合物中の 4 - メチル - 3 - デセン - 5 - オール

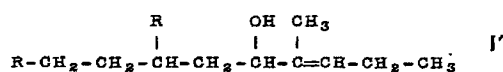
(9) 4, 7 - ジメチル - 3 - オクテン - 5 - オール、4, 6 - ジメチル - 3 - オクテン - 5 - オール、4 - メチル - 6 - エチル - 3 - ノネン - 5 - オール、4 - メチル - 7 - エチル - 3 - ノネン - 5 - オールおよび 4, 8 - ジメチル - 3 - デセン - 5 - オールから選択した化合物。

㉘ 香料物質および/又はフレーバ付与物質としての一般式 I



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 の1つはメチル基又はエチル基を表わし、他は水素を表わし、 R^1 及び R^2 の両方が水素を表わし及び R^3 がメチル基を表わす時に R^4 は水素を表わすとの条件で、 R^4 は水素又はメチル基を表わす)を有する化合物。

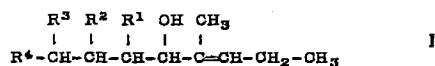
01 香料物質および/又はフレーバ付与物質としての一般式



(式中、 R の1つはメチル基を表わし、他は水素を表わす)を有する化合物。

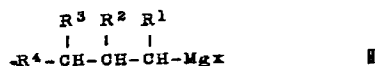
02 香料物質および/又はフレーバ付与物質としての3,6-ジメチル-6-ノネン-5-オール及び/又は、4-メチル-3-デセン-5-オールと2,6-ジメチル-6-ノネン-5-オールとの混合物。

03 一般式



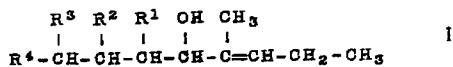
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 の1つはメチル基又はエチル基を表わし、他は水素を表わし、 R^1 と R^2 が水素で、 R^3 がメチル基である時 R^4 は水素であるとの条件で、 R^4 は水素又はメチル基を表わす)を有する化合物の製造において、

2-メチル-2-ペンテナールと一般式



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記意味を示し、 X はハロゲンを表わす)を有する化合物とを反応させることを特徴とする、上記製造法。

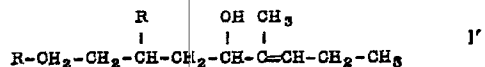
04 一般式



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 の1つはメチル基又はエチル基を表わし、他は水素を表わし、 R^1 と R^2 が水素で、 R^3 がメチル基である時 R^4 は水素であるとの条件で R^4 は水素又はメチル基を表わす)

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 の1つはメチル基又はエチル基を表わし、他は水素を表わし、 R^1 と R^2 が水素で、 R^3 がメチル基である時 R^4 は水素であるとの条件で、 R^4 は水素又はメチル基を表わす)を有する化合物を含有することを特徴とする、芳香組成物および/又はフレーバ組成物。

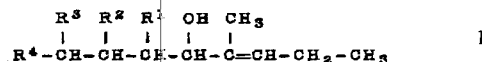
04a 一般式



(式中、 R の1つはメチル基を表わし、他は水素を表わす)を有する化合物を含有することを特徴とする、芳香組成物および/又はフレーバ組成物。

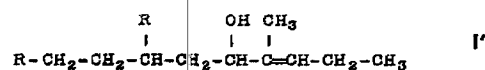
05 3,6-ジメチル-6-ノネン-5-オールおよび/又は4-メチル-3-デセン-5-オールと2,6-ジメチル-6-ノネン-5-オールを含有することを特徴とする、特許請求範囲第14項記載の組成物。

06 一般式



を有する化合物の芳香物質および/又はフレーバ物質としての使用。

06a 一般式

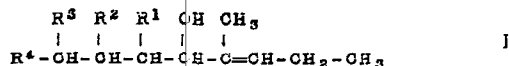


(式中、 R の1つはメチルを、他は水素を表わす)を有する化合物の芳香物質および/又はフレーバ物質としての使用。

06b 芳香物質および/又はフレーバ性質として、3,6-ジメチル-6-ノネン-5-オール及び/又は2,6-ジメチル-6-ノネン-5-オールとの混合物中の4-メチル-3-デセン-5-オールの使用。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な芳香物質および/又はフレーバ物質に関する。本発明にて提供される芳香物質および/又はフレーバ物質は次の様な一般式を示す化合物である。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 の 1 つはメチル又はエチル基を示し、かつ他の記号は水素を表わし、 R^1 及び R^2 の両者が水素で、かつ R^3 がメチル基を示す場合、 R^4 は水素という条件で R^4 は水素又はメチル基を表わす)

従つて一般式 I は、第 2 級の C_{10-12} のアルコールを包含する。

3, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール [Ia]

4-メチル-3-デセン-5-オール [Ib]

4, 6-ジメチル-3-ノネン-5-オール [Ic]

4-メチル-3-ノネン-5-オール [Id]

4, 7-ジメチル-3-オクテン-5-オール [Ie]

4, 6-ジメチル-3-オクテン-5-オール [If]

4-メチル-6-エチル-3-オクテン-5-オール [Ig]

4-メチル-6-エチル-3-ノネン-5-オール [Ih]

4-メチル-7-エチル-3-ノネン-5-オール [Id]

及び

4, 8-ジメチル-3-デセン-4-オール [Ik]

互いに 2 つの立体異性体(2 重結合でシス-又はトランス構造を示す)の形。

ランス型の化合物が優先して生成している。

経済的な理由から、本異性体混合物を使用するのが望ましい。

式 I の化合物は、すぐれた官能特性を有するがそれより芳香物質および/又はフレーバ物質として特にふさわしいと言える。

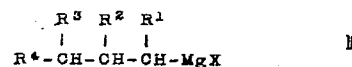
従つて、本発明は、芳香物質および/又はフレーバ物質として式 I の化合物の使用にも関している。

例えば、3, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール [Ia] は花様、フルーツ様で、同時に暖かいアンダートーンのあるグリーン臭を有し、そのためにチョコレート様の粉状臭がボトムノートにみられ、他方 4-メチル-3-デセン-5-オール [Ib] はとりわけフルーツ様でかつ非常にナチュラルなノートをも有し、そのため初期臭気に於て、快的なフレッシュ-グリーンノートがみられ同時にスマイレを連想させる。両化合物の場合、就中、マーガレット、タゲツトの場合に観察出来るグリーンノートを連想させる。これ迄、これらのノート

本発明は一般式 I の化合物の製造方法に関する。

本方法は 2-メチル-2-ペンテナールと

一般式



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同義であり、 x はハロゲンを示す)を有する化合物とを反応させるものである。

式 II のハロゲン化物は任意のものでよいが好ましくはプロマイドが使われる。

メチルペンテナールと式 II の化合物の反応は、グリニヤール反応を行なうものとして広く知られている方法に基づき行なうのがよい。例えば、Organikum, Org. Chem. Grundpraktikum, 15 版, VEB deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 617 以降参照。すなわち、本反応は溶媒としてジエチルエーテルを使い、約 0 ~ 35 °C の温度下で行なうのがよい。

本発明方法によれば、式 I の化合物は異性体の混合物として得られ、その混合物には相当量のト

は辛うじて単一物質により表現していた。タゲツトの組成成分として知られている、例えば、タゲツン及びタゲテノンは更に共役した不飽和ケトンとして非常に不安定である。例えば、バラ様臭気は生ぜず、化合物 Ia のみならず化合物 Ib は、類似構造のよく知られている化合物からの全臭気発散過程で明らかにとりのぞかれることは留意されるべきである。

一般に、 C_{11} の炭素数を持つ式 I のアルコールは未熟果様ノートでフルーツ様特性が強調されていることが判つたが、炭素数わずか 10 (Id-If) の相当するアルコールは実際フルーツ様特性を示さず、花様のサイドノートはなく、強い新鮮なグリーンノートで識別される。それらのナチュラルなノートにもとづいて、式 I の化合物は変香には好適である。

α) 例えば、公知の花様組成物、例えばシトラスノート指が強調される(コロン水タイプやそれに似た様なエッセンス)、

β) 公知のフルーツ様組成物、例えばラズベリー

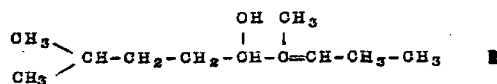
タイプ(「エクストレート」タイプ、婦人用組成物)、

r) 公知のタバコとウツダイ組成物(男性用「エクストレート」タイプ)、

最後に、

g) グリーンノートを有する公知組成物、特に、所望の仕上がりかつ調和効果が得られる。

式 Ia および/又は Ib の化合物を公知の 2, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール(II)と併用すると、非常に興味ある効果が得られる。式(II)の化合物は、



である。これにより式 Ia および/又は Ib の化合物対式 II の化合物比は広範囲に変化し、例えば、割合は 1 % の式 Ia および/又は Ib の化合物と 99 % の式 II の化合物の間で存在しうる(逆の割合も出来る)。

混合物を調製するには、式 Ia および/又は Ib

料から明らかな様に合成々分の範囲はほとんどすべての部類の物質を包含出来る。

天然物：バジル油、トリ-モスアブソリュート、ベルガモット油、よもぎ油、くろすぐり芽アブソリュート、海狸香、シダーウッド油、シスタスラプダナム、シベツト、コリアンダー油、オークモス、エレミ油、針葉樹油、ガルパナム、ガラニウム油、ジャスミンアブソリュート及びその合成置換体、ジョンクイルアブソリュートラプダナム、ラベンダー油、マンダリン油、マステイツクスアブソリュート、パルマローザ油、パチューリ油、プチグレン油パラグアイ、白檀油、タイム油、乳香、イラン-イラン油レモン油等。

アルコール類：シトロネロール、ガラニオール、シス-3-ヘキセノール、リナロール、フェニルエチルアルコール、ローティノール、サンデラ[®](3-イソカンフィル-5-シクロヘキサノール)等。

アルデヒド：α-アミルシンナムアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ドデカナール、ヘリオト

の化合物と式 II の化合物を混合するか、或は本発明方法で使用する式 II の出発物質は、任意量のイソ-アミルマグネシウムハライドを含有させることができる。

上記混合物により調製した芳香組成物の顕著な拡散は特に注目すべきである。又、増加した新鮮さかつ自然さも目立つ。

この様な関連で、驚くことに、式 II の化合物自身ではいかなる官能的興味も示さない。この化合物は香りのないものとして、Bjelouss 著の Ber. 43, 233 (1910) に記載されている。本発明の範囲で実施した実験では、式 II の化合物はそれ自身、非常に弱く、目立たない香気を有していることを確認した。同時に閾値の測定では、式 I の化合物は強い芳香性物質で、又式 II の化合物は弱い芳香性物質であることを確認している。

式 I の化合物は無数の既知の天然或は合成芳香組成物および/又はフレーバ組成物と併用し、それにより天然香料成分は易揮発性のみならず、半揮発性かつ難揮発性物質をも包含しうる。次の資

ロビン、α-ヘキシルシンナムアルデヒド、ヒドロキシシトロネロール、2, 6, 10-トリメチル-ウンデカ-9-エン-1-オール(Adoxal[®])、ウンデカナール、α-ウンデシレンアルデヒド等。

ケトン：Isoral deins[®](イソメチル-α-イオノン) α-イオノン、β-イオノン、3-ブレンルイソカラノン、Vartofix[®](アセチル化シダーウッド油)等。

エステル：アミルサリシレート、ベンジルアセテート、シトロネリルアセテート、シス-3-ヘキセニルアセテート、シス-3-ヘキセニル-ペンゾエート、1-メチル-2-sec.ブチルシクロヘキシルアセテート、メチルジヒドロジャスモネート、フェノキシエチルイソブチレート、フェニルエチルチグレート、スチラルルアセテート、2, 3, 6, 6-テトラメチルシクロヘキセ-2-エン、カルボン酸エチルエステル、3, 6, 6-トリメチル-2-エチル-シクロヘキシ-2-エンカルボン酸エチルエステル、ベチベニルアセテート等。

その他：クマリン、オイゲノール、イソブチルキノリン、リモネン、 α -メタン-8-チオール-3-オン、1-メチルシクロドデシル-メチル-エーテル、 γ -ノナラクトン、 γ -ウンデカラクトン、ムスクアンブレット、Galaxolid[®] (1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-4, 6, 6, 7, 8, 8-ヘキサメチル-シクロペンタ- γ -2-ペンタピラン)、ムスクケトン、Musk 174[®] (12-オキサヘキサデカノリッド)等。

式Iの化合物或は式IとIIの化合物の混合物は広範な制限下で使用出来る。例えば、洗剤の場合には0.1%から、アルコール溶液の場合50%迄組成物で変えられる。経験の深い香料メーカーは更に低濃度で効果を出したり、高濃度(40%まで)で新規な混合物を合成しうるから、これらの値又は限界値ではない。好ましい濃度は0.5%から20%の間で変化する。式Iの化合物又は式IとIIの化合物との混合物で生産した組成物は、あらゆる芳香気消費製品群に使われる(オーデコロン、オーデトイレット、「エクストレート」(エ

ッセンス)、ローション、クリーム、シャンプー、石鹸、軟こう、パウダー、ハミガキ、口ゆすぎ、脱臭剤、洗剤、タバコ等)。

式Iの化合物又は式IとIIの化合物との混合物は、既述の資料から判る様に、広範囲の既知の芳香物質を使つて芳香組成物の製造に使うことができる。このような組成物の製造に於て、前に特定した既知の芳香物質は、例えばW. A. Foucher, *Perfumes, Cosmetics and Soaps* 2, 7版, Chapman and Hall, London, 1974に依る様に香料メーカーに知られている方法で使用できる。

フレーバ物質として、例えば食品(ヨーグルト、甘味食品等)、嗜好品(茶、タバコ等)および飲料(レモネード等)のフルーツフレーバ(例えばメロン、ピーチ、アプリコット)、ベリーフレーバ、特にラズベリーフレーバ、又はチョコレートフレーバ(Ia + II)の生産、改善、強化、促進又は変性のために、式Iの化合物を使用することができる。

式Iの化合物の顕著なフレーバ特性は、低濃度

使用を容易にしている。適切な使用濃度は、最終製品(すなわちフレーバを付与した食品、嗜好品又は飲料中例えば、0.01~100 ppmの範囲内好ましくは0.1~20 ppmである。

例えばタバコにフレーバ付けするとき、その濃度は更に高濃度に出来かつ例えば1~1000 ppmの範囲迄拡大出来、好ましくは50~500 ppmである。

この化合物は、フレーバ組成物に使つた成分又は通常の方法でそれらフレバラントに添加した成分と混合することができる。本発明に係るフレバラントのなかには、食用物質中に公知の方法で希釈、分散できるフレーバ組成物がある。例えば、約0.1~10重量%、特に0.5~3重量%を含有している。それらは公知方法の通り、溶液、ペースト又はパウダーの様な通常の形状に転換できる。製品は噴霧乾燥、真空乾燥又は凍結乾燥することができる。

このようなフレバラントの生産に有利に使用される公知のフレーバ材料は、上記資料に既に言及

され、或は諸文献、例えば、J. Merory, *Food Flavours, Composition, Manufacture and Use*, 第2版, The Ani Publishing Company Inc., Westport, Conn. 1968, 或はG. Fenaroli, *Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients*, 第2版, 第2巻 CRC Press Inc. Cleveland, Ohio, 1975. 等から容易に選択出来る。

このような一般的な使用形態の生産には、例えば、次の様なキャリアー物質、酸化剤、フレーバ改良剤、スパイス、補助材料等を使用することができる。

アラビアガム、トラガカント、塩類或はビール酵母、アルギン酸塩類、カラギナン又は類似吸着物質類、インドール、マルトール、デイエナール、スパイスオレオレジン、スモークフレーバ、丁香、シアセタール、クエン酸ソーダ、グルタミン酸ナトリウム、イノシン-5'-磷酸ジナトリウム(IMP)、グアノシン-5'-磷酸ジナトリウム又は特別のフレーバ物質、水、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン。

次の例は本発明を表わしている。

例 1

3, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール(Ia)

3 mlの無水エーテルに0.72g(29.8 μ 原子)のマグネシウムを加えたものを、グリニヤール反応に通常使われる容器に仕込む。攪拌しながら、連続して5 mlの無水エーテル中に入れた5.0g(33.1ミリモル)の1-ブロモ-2-メチルブタン(90%)を滴下し、エーテルを定期的に沸騰させる。ブロマイドの滴下終了後、その混合物を更に30分還流温度に放置し、ついで10℃に冷却し、3 mlの無水エーテルの2.92g(29.8ミリモル)の2-メチル-2-ペンテナール溶液を滴下する。発熱反応が起り、25℃迄温度上昇する。更に1時間還流をつづけた後、常法通り砕氷と飽和塩化アンモニウムを反応生成物に加えた。水性相を分離後、有機物層を飽和食塩水で洗滌、ついで乾燥し溶剤を除去する。粗生成物(4.8g)を蒸留し、1.74gの純3, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール(沸点: 約120℃/12 mm Hg 、

2-メチル-2-ペンテナールを含む溶液を滴下する。反応を終了させるため、混合物を更に12時間室温で攪拌する。グリニヤール錯体を飽和塩化アンモニウム水と氷で分解後、エーテル溶液の上澄を飽和食塩水で洗滌し、乾燥した。溶媒を除去すると、13.6gの粗生成物が残る。この生成物を分別蒸留する。8.9gの純4-メチル-3-デセン-5-オールが得られ、その物性はb.pが103℃/12 mm Hg 、 $n_D^{20}=1.4499$ である。

スペクトルデータ

IR: 3340, 2958+2924, 2888+1858, 1670, 1460, 1024, 854 cm^{-1}
 NMR(360MHz): 0.89(t, 3H), 0.965(t, 3H); 1.595(m, 3H); 2.03(m, 2H); 3.96(t, 1H); 5.36(t, 3H).
 MS: m/e = 170(M⁺, 6), 155(1), 141(18), 128(2), 109(2), 99(100), 81(19), 71(15), 55(19), 43(42).

例 3

2-6-ジメチル-6-ノネン-5-オール

$n_D^{20}=1.4560$)が生成する。この生成物は次の様なスペクトルデータを示す。

IR(液体フィルム): 3350, 2960, 2928, 2876, 1670, 1462, 1378, 1004, 856 cm^{-1}
 NMR(360MHz): 0.88+0.89(4+t, 6H), 0.965(t, 3H); 1.59(s, 3H); 2.015(m, 2H); 4.08(m, 1H); 5.38(t, 1H)
 MS(70eV): m/e = 170(3), 155(2), 141(12), 99(78), 81(27), 71(23), 55(28), 43(100)

例 2

4-メチル-3-デセン-5-オール(1b)

50 mlの無水エーテルに2.4g(0.1g原子)のマグネシウムを加えたものを、グリニヤール反応に通常使う容器に仕込む。攪拌中保護ガス(窒素)の雰囲気下に、連続して50 mlの無水エーテル中15g(0.1モル)のn-アミルブロマイドを滴下し、反応開始後、エーテルはわずかに定期的に沸騰する。添加終了後、その混合物を更に30分還流温度に放置し、10℃迄冷却し、20 mlの無水エーテル中に7.85g(0.08モル)の

(II)+少量の1b)

69.5g(2.9g原子)のマグネシウムを500 mlの無水エーテルに仕込む。ついで、ガスクロマトグラフィにより約1.5%のn-アミルブロマイド含有の43.8gのイソアミルブロマイド溶液(1.2 mlの無水エーテル中に存在)を滴下し、発熱反応が起りエーテルを沸点に保つ。添加完了後、混合物を更に30分還流温度に放置する。グリニヤール溶液は10℃に冷却する。ついで、600 mlの無水エーテル中に溶かした236.5g(2.41モル)の2-メチル-2-ペンテナールを40分以内に滴下し、滴下中温度は10℃~20℃にしておく。反応を終了させるため、混合物を更に1時間還流温度に放置する。ひきつゞき混合物に氷を入れ、塩酸水溶液で分解、エーテル溶液は炭酸ソーダ溶液および飽和食塩溶液で中和洗滌し、乾燥する。溶媒蒸留後残存する粗生成物(480g)をwidmerカラムで分別蒸留し、312gの2, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール(II)が得られる。b.pは62℃/0.05 mm Hg 、 $n_D^{20}=$

1.4479で、ガスクロマトグラフィ(カーボワックス、130℃)によれば1.5%の4-メチル-3-デセン-5-オールを含んでいる。

スペクトルデータ (II)

IR: 3350, 2956+2930, 2866, 1670, 1468, 1386, 1368, 1012, 856 cm^{-1}

NMR(60MHz): 0.86+0.90(コンバージョン, 9H);
1.59(m, 3H); 2.02(t, 2H); 3.93
(t, 1H); 5.33(t, 1H)。

MS: m/e = 170(7), 141(16), 123(4), 99(100),
81(34), 71(19), 55(36), 43(91)。

例 4

2, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オール (II)
と4-メチル-3-デセン-5-オール (Ib) との
1:1混合物

例1~3と同様な方式で、20mlの無水エーテル中1.6gのマグネシウムを加えた溶液に、5.0gのn-アミルプロマイドと5.0gのイソアミルプロマイドの混合物の4.0ml無水エーテル溶液を滴下し、エーテルは定常的に沸とうする。滴下完

液を30分間滴下する。滴下中反応温度は10℃~20℃に維持される。反応完結のため、混合物を1時間還流させ、グリニヤール錯体を飽和塩化アンモニウム溶液と水で分解、上澄のエーテル溶液を飽和食塩水で洗滌後乾燥した。溶媒除去した後、在存する粗製物は17.6gで、これを分別蒸溜する。11.9g(71.4%)の嗅感の良い4, 6-ジメチル-3-ノネン-5-オールが得られる。その沸点は92℃/12mmHgである。

スペクトルデータ

IR: 3380, 2958, 2924, 2865, 1670, 1460, 1378, 1300, 1005, 854

NMR: 0.7-1.20(2tと1d, 互いに重複, 9H);
1.58(m, 3H), 2.02(m, 2H); 3.67(m, 1H);
5.34(t, J~6.5, 1H)

MS: 170(M⁺, 2), 141(2), 128(3), 123(1), 109(1),
99(100), 81(25), 71(12), 55(11), 43(72)。

香り: グリーン(プサベット)、フルーツ様-スパイス、
脂性、ココア様

例 6

了后、混合物を30分間更にエーテルの還流温度で反応させ、例1-3に記述したように操作を行なう。8.4gの粗生成物が得られ、これを真空蒸溜すると7.7gの混合物を生成する。ガスクロマトグラフィによれば、5.4%の2, 6-ジメチル-6-ノネン-5-オールと4.6%の4-メチル-3-デセン-5-オールを含んでいる混合物である(混合物の沸点は97-100℃/12mmHg)。

例 5

4, 6-ジメチル-3-ノネン-5-オール

エーテル200mlに28.3g(1.18g原子)のマグネシウムの入ったものを、通常のグリニヤール反応に供される容器に仕込む。攪拌中、保護的なガス雰囲気(窒素)で、500mlの無水エーテルの178.1g(1.18モル)2-プロモペンタン溶液を連続して滴下する。反応開始後、エーテルは定常的にわずかに沸騰する。滴下終了后、混合物を更に30分還流温度に保ち、その後10℃迄冷却し、かつ300mlのエーテル中に96.1g(0.98モル)の2-メチル-2-ペンテナール溶

4-メチル-3-ノネン-5-オール

グリニヤール試薬[29.1g(1.2g原子)のマグネシウムを300mlのエーテルにとかしたものと16.4g(1.2モル)のブチルプロマイドを500mlのエーテルにとかしたものを例5と類似方法で200mlのエーテル中98.15g(1モル)の2-メチル-2-ペンテナールと反応させる。20cmのWidmerカラムで粗生物(195.2g)を分別蒸溜すると、12.4.2g(79.5%)の沸点89-90℃/12mmHgを示す嗅感のよい4-メチル-3-ノネン-5-オールが得られる。

スペクトルデータ

IR: 3350, 3958, 3925, 2870, 2858, 1670, 1460, 1380, 1305, 1110, 1050, 1002, 855。

NMR: 0.80-1.20(2t, 6H); 1.60(m, 3H); 2.02(m, 2H); 3.98(t, J~6.5, 1H); 5.36(t, J~6.5, 1H)。

MS: 156(M⁺, 2), 127(8), 114(2), 99(36), 81(16),
71(12), 57(12), 55(16), 43(100), 41(25)。

香り: 脂質性、グリーン、拡散性(「モンタン」)

例 7

4, 7-ジメチル-3-オクテン-5-オール

50 mlのエーテル中11.8 g (0.49 g 原子)のマグネシウムと250 mlのエーテル中67.13 g (0.49 モル)のイソブチルプロマイドの反応で生成したグリニヤール試薬を、例5と同様な方法で100 mlのエーテル中40.0 g (0.41 モル)の2-メチル-2-ペンテナールと反応させる。20 cmのWidmer カラムで粗製物(94 g)を分別蒸溜すると、47-48℃/0.04 mm Hgの沸点を示す香りの良好な4, 7-ジメチル-3-オクテン-5-オール44.4 g (69.4%)を生成する。

スペクトルデータ

IR: 3350, 2958, 2930, 2865, 1670, 1468, 1383, 1367, 1305, 1050, 1000, 856.

NMR: 0.80-1.20(1d+1t, 9H): 1.60(m, 3H): 2.02(m, 2H): 4.08(t, J~6.5, 1H): 5.37(t, J~6.5, 1H).

MS: 156(M⁺, 9): 127(24), 114(16), 109(6),

5.37(t, J~6.5, 1H)

MS: 156(M⁺, 1), 109(1), 99(54), 81(20), 71(10), 57(12), 55(15), 43(100), 41(22), 39(7).

香り: 新鮮、グリーン、草様

例 9

4-メチル-6-エチル-3-オクテン-5-オール

200 mlのエーテル中29.4 g (1.21 g 原子)のマグネシウムと400 mlのエーテル中3-ブロムペンタン183 g (1.21 モル)との反応で生成するグリニヤール試薬を、例5と同様の方法で、98.0 g (1.0 モル)の2-メチル-2-ペンテナールと反応させる。20 cmのWidmer カラムで粗製物(159.3 g)を分別蒸溜すると、92-93℃/12 mm Hgの融点を示す香りのよい4-メチル-6-エチル-3-オクテン-5-オール95.5 g (56.2%)を生成する。

スペクトルデータ

IR: 3400, 2960, 2930, 2870, 1670, 1460, 1378, 1300, 1040, 1010, 910, 855.

99(100), 81(32), 71(26), 55(19), 43(80), 41(43)

香り: グリーン、土カビ様サイドノート

例 8

4, 6-ジメチル-3-オクテン-5-オール

100 mlのエーテル中18.7 g (0.77 g 原子)のマグネシウムと300 mlのエーテル中2-ブロムペンタン105.4 g (0.77 モル)との反応で生成したグリニヤール試薬を、例5の方法にない、200 mlのエーテル中62.7 g (0.64 モル)の2-メチル-2-ペンテナールと反応させる。20 cmのWidmer カラムで粗製物(98.9 g)の分別蒸溜すると、83℃/12 mm Hgの沸点を示す香りのよい4, 6-ジメチル-3-オクテン-5-オール68.4 g (68.5%)を生成する。

スペクトルデータ

IR: 3400, 2960, 2930, 2870, 1670, 1460, 1378, 1300, 1035, 1000, 858.

NMR: 0.70-1.10(2t+1d, 互いに重複, 9H): 1.58(m, 3H): 2.02(m, 2H): 3.68(m, 1H):

NMR: 0.7-1.10(3t, 互いに重複, 9H): 1.60(m, 3H): 2.08(m, 2H): 3.80(m, 1H): 5.33(t, J~6.5, 1H).

MS: 170(M⁺, 1), 141(0.5): 99(71), 81(24), 71(18): 57(12), 56(22), 43(100), 41(28)

香り: フルーツ、ココア様、マラスヤ調

例 10

4-メチル-7-エチル-3-ノネン-5-オール

100 mlのエーテル中11.4 g (0.47 g 原子)のマグネシウムと400 mlのエーテル中77.6 g (0.47 モル)の1-ブロム-2-エチルペンタンとの反応で生成するグリニヤール試薬を、例5と同様の方法で、38.4 g (0.39 モル)の2-メチル-2-ペンテナールと反応させる。15 cmのWidmer カラムで粗製物(79.8 g)を分別蒸溜すると、105-106℃/12 mm Hgの沸点を有する29.9 g (40.3%)の香りのよい4-メチル-7-エチル-3-ノネン-5-オールを生成する。

スペクトルデータ

IR : 3350, 2955, 2920, 2865, 1670, 1460, 1378, 1300, 1002, 853.

NMR : 0.70-1.10(3t, 互いに重複, 9H) ; 1.60(m, 3H) ; 2.05(m, 2H) ; 4.10(m, 1H) ; 5.38(t, J=6.5, 1H).

香り : フルーツ様、グリーン、花様

下記に示す処方中、例 A は Ⅱ 98%, 1.5% の Ib と 0.5% の Ia の混合物を示している。

例 1 1

現代的なコロソ傾向の香料ベース

	重量部
Myrascone [®] (2-エチル-3,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-カルボン酸エチルエステル)	80
Galaxolide 50 [®] 1FF(50%)	60
ヒドロキシシトロネラル	60
Madrox [®] (1-メチル-1-メトキシシクロデカン)	60
Sandela [®] (3-イソカンファイル-5-シクロヘキサノール)	60

ペチベニルアセテート	100
ベルガモット油	100
Sandela [®] ジボーゲン	100
フェニルエチルアルコール	60
Isoraldehyde [®] ジボーゲン (イソメチル-α-イオノン)	60
ジャスミン (合成)	50
ロジノール	50
ムスクケトン	30
イラン油	20
ドデカナール (10% DPG)	20
クマリン	10
ウンデカナール (10% DPG)	10
ジプロピレングリコール (DPG)	80
	950

50 重量部の新規混合物の上記組成物に添加すると、そのトップノートに非常に柔らかさをもたらし、喜びにあふれたフルーツ様-花様の様相を生みだす。

例 1 3

ベルガモット油	60
針葉樹油	30
ムスクケトン	40
Givascene [®] (2-エチル-6,6-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-カルボン酸エチルエステル)	20
3-プレニル-イソカラノン	20
ペチグレン油パラグアイ	15
D-メタン-8-チオール-3-オン	5
トリ-モスアブソリュート	5
ジプロピレングリコール	450
	965

新規混合物 A の 35 部添加は、このコロソに多くの活力とボリュームをもたらし、組成物はより強く、フルーツ様-スパイシー、同時に顕著なよろこびを与え、魅惑的になる。

例 1 2

Calceche[®]傾向の香料ベース

	重量部
ヒドロキシシトロネラル	250

Calochard[®]傾向の香料成分

	重量部
イソアルデイン	200
ムスクアンブレット	100
フェニルエチルアルコール	100
ベルガモット油	100
トリ-モス	50
ペチベニルアセテート	50
ジャスミン (合成)	50
パチューリ油	40
ロジノール	40
オイゲノール	40
Sandela [®] ジボーゲン	40
α-ヘキシルシンナムアルデヒド	40
Madrox [®]	30
シベット合成 (10%ジプロピレングリコール)	20
ステラリルアセテート	20
カステリウム (合成)	2
イソブチルキノリン (10% DPG)	10
ヒドロキシシトロネラル	50

ウンデシレンアルデヒド(10%DPG)	10
レモン油	5
α-ウンデカラクトン	2
ラバナムレジノイド	1
	<hr/> 1000

100重量部の新規混合物Aを上記組成物に加えると、その花様-フルーツ傾向を通じて新規組成物は非常に興味あるものになり、明らかに拡散を促進している。ボトムでは、非常に甘味的になり、最初の組成物の幾分ドライなボトムノートを実質的に改善する。

例14

グリーン-花様傾向の香料成分

	重量部
ヒドロキシシトロネラール	250
メチルジヒドロキシジャスモネート	250
プロピレンジリコール	200
ベルガモット油	100
シトロネロール	50
p-メンタン-8-チオ-3-オン(1%)	10

サリチル酸アミル	200
トリモスアブソリュート(50%DPG)	100
シトロネロール	100
ゲラニオール	80
ムスクアンブレット	80
ベルガモット油	80
α-イオノン	80
α-アミルシンナムアルデヒド	25
オイゲノール	20
Matambrate [®] ジボーゲン(1-アセトキシ -1-メチル-2-2級ブチル-シクロ ヘキサン)	<hr/> 25
	<hr/> 1000

20%の新規混合物Aを、前記ベースに加えると、ラベンダーノートが抑えられ、バイオレット^(ヘッド)ノートは非常に興味ある新規フーゲ要素となる。ボトムは甘味調となり、更に花様になる。

例16

シプレ傾向の香料組成物

	重量部
Madrox [®] ジボーゲン	200

マンダリン油	10
ガルパナム油	10
ジャスミン(合成)	10
パルマローザ油	10
マステツクスアブソリュート	5
ゲラニウム油ブルボン	5
シクラメンアルデヒド	5
コリアンダー油	5
フェノキシエチルイソブチレート	5
シス-3-ヘキセノール(10%DPG)	5
ベジル油	3
くろすぐり芽	2
	<hr/> 935

65部の新規化合物Iaを、前記グリーン-花様ベースに添加すると、ムゲノートとライラックノートがはつきり現われる。化合物Iaを調合したら、その組成物は非常に調和してくる。

例15

フーゲ傾向の香料組成物

	重量部
ラベンダー油	210
ベルガモット油	150
ヒドロキシシトロネラール	100
シトロネロール	80
ベチダレン油	60
ムスク174 [®] ナールゲン	60
コリアンダー油	40
ガルパナム油	40
シダーウッド	40
パチュウリ油	40
レモン油	40
エレミ油	10
オークモス	25
斜葉樹油プロミン	<hr/> 110
	<hr/> 995

15重量部の新規化合物Ibを前記ベースに調合すると、シトラス-ベルガモットノートが有効に強まる。ガルパナムノートは心地よくおこられる様になる。

例17

一般的な花様ノートの香料組成物

	重量部
ジプロピレングリコール	200
リモネン	150
α -イオノン	60
シトロネロール	50
リナロール	50
Vertofix [®]	50
Galaxolide [®]	50
ベンジルアセテート	30
Myrascone [®] ジボーゲン	30
ジャスミン(合成)	20
ムスクトロン	20
フェニルエチルチグレート	20
フランキンセンス香気(50%のジプロピレングリコール中)	15
シトロネリルアセテート	10
シス-3-ヘキセニルアセテート(10%のジプロピレングリコール中)	10
イラン油	10
イラン(合成)	10

ベルガモット油	140
α -イオノン	100
α -アミル-シンナムアルデヒド	85
ヘリオトロピン	80
ステラリルアセテート	80
イラン-イラン油	80
ベンジルアセテート	80
フェニルエチルアルコール	80
リナロール	80
γ -ノナラクトン(10%ジプロピレングリコール中)	20
ジャスミン(合成)	15
γ -ウンデカラクトン(10%ジプロピレングリコール中)	10
	1000

15%の新規混合物Aを前記基本組成物に調合すると、そのトップノートを本質的に十分にわたらす。同時に鋭いガーデニアから希薄なバイオレット^{軟かい花像}様調に変化し、明かに拡散の増大が観察され、それら香気は化粧品にふさわしい。

レモン油	15
2,2,8-トリメチル-7-ノネン-3-オール	15
γ -ウンデカラクトン	5
シクラメルアルデヒド	5
ガルパナム	5
サンダルウッド	5
ジョンキルアブソリュート(10%ジプロピレングリコール中)	5
シスタスラプダナム油	5
アドキサル(2,6,10-トリメチル-9-ウンデセン-1-オール)	5
(10%ジプロピレングリコール中)	830

170部の新規化合物 Ia を前記花様ベースに調合すると、顕著な化粧品効果に新規組成物をもたらす。それら組成物は同時に好拡散性、新鮮さと魅惑を助長する。

例 18

ガーデニア傾向の香料組成物	重量部
ヒドロキシシトロネロール	150

例 19

フルーツ様ベース

	重量部
リモネン	500
リナロール	200
シス-3-ヘキセニルベンゾエート	60
ベンジルアセテート	40
シトロネロール	30
2,2,8-トリメチル-7-ノネン-3-オール	30
シス-3-ヘキセニルアセテート(10%DOP中)	20
フェニルエチルチグレート	20
γ -ウンデカラクトン	10
シトロネリルアセテート	10
	920

80重量部の新規混合物を前記組成物に調合すると、シトラスフルーツ様ノートに一層富んだ非常に興味あるものになる。新規組成物は硬い調子がくずれ、^{新規}組成物の個々の香りがみられない。